

DERWENT-ACC-NO: 2000-111832
DERWENT-WEEK: 200060
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Ink jet recording ink and ink jet recording method - for good magenta tint and fastness

PATENT-ASSIGNEE: FUJI PHOTO FILM CO LTD [FUJF]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0178188 (June 10, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 11349874 A	December 21, 1999	N/A	017	C09D 011/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 11349874A	N/A	1998JP-0178188	June 10, 1998

INT-CL (IPC): B41M005/00; C09D011/00
ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11349874A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A novel ink jet recording ink (P1) contains at least one kind of specific dyestuff (A). DETAILED DESCRIPTION - (A) has formula (I). Formula (I) R1 = a hydrogen or halogen atom or alkyl, cycloalkyl, aryl, heterocyclic, alkoxy, aryloxy, cyano, amide, sulfonamide, ureido, alkoxyacarbonylamino, alkylthio, arylthio, alkoxyacarbonyl, carbamoyl, sulfamoyl, sulfonyl, acyl, amino, or alkylamino gp.; a benzene ring may have at least one substit. selected from halogen atoms and alkyl, cycloalkyl, aralkyl, aryl, heterocyclic ring, alkoxy, aryloxy, cyano, amide, sulfonamide, ureido, alkoxyacarbonylamino, alkylthio, arylthio, alkoxyacarbonyl, carbamoyl, sulfamoyl, sulfonyl, acyl, amino, or alkylamino groups; X, Y, and Z = each independently a =N- or =CR2- group; R2 = a hydrogen atom or alkyl, cycloalkyl, aralkyl, aryl, heterocyclic ring, alkoxy, or aryloxy group; when both X and Y or both Y and Z are =CR2- groups, two R2 groups may form a ring by bonding each other. Also claimed is as an independent claim another ink jet recording ink (P2) that contains a dyestuff (B) of formula (II). Formula (II) R1 = a hydrogen or halogen atom or alkyl, cycloalkyl, aryl, heterocyclic, alkoxy, aryloxy, cyano, amide, sulfonamide, ureido, alkoxyacarbonylamino, alkylthio, arylthio, alkoxyacarbonyl, carbamoyl, sulfamoyl, sulfonyl, acyl, amino, or alkylamino gp.; a benzene ring may have at least one substit. selected from halogen atoms and alkyl, cycloalkyl, aralkyl, aryl, heterocyclic ring, alkoxy, aryloxy, cyano, amide, sulfonamide, ureido, alkoxyacarbonylamino, alkylthio, arylthio, alkoxyacarbonyl, carbamoyl, sulfamoyl, sulfonyl, acyl, amino, and alkylamino groups; X, Y, and Z = each independently a =N- or =CR2- group; R2 = a hydrogen atom or alkyl, cycloalkyl, aralkyl, aryl, heterocyclic ring, alkoxy, or aryloxy group; when both X and Y or both Y and Z are =CR2- groups, two R2 groups may form a ring by bonding each other.; M = a dissociated inorganic base, prim. amine, sec. amine, or tert. amine. Also claimed is as an independent claim an ink jet recording method (M), in which picture images are formed on a recording substrate by discharging (P1) or (P2) as fine ink droplets.

USE - (P1) or (P2), and (M) are suitably used in ink jet recording.

ADVANTAGE - (P1) or (P2) and (M) can realize magenta picture images having good magenta tint and fastness.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: A97 E24 G02 P75

CPI-CODES: A12-W07F; E25-E01; G02-A04A; G05-F03;

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-349874

(43)公開日 平成11年(1999)12月21日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

E

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 17 頁)

(21)出願番号

特願平10-178188

(22)出願日

平成10年(1998)6月10日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 神尾 隆義

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72)発明者 新居 一巳

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 柳川 泰男

(54)【発明の名称】 インクジェット用インクおよびインクジェット記録方法

(57)【要約】

【課題】 良好なマゼンタ色相を有する堅牢性の高い画像を形成するように、インクジェット用インクおよびインクジェット記録方法を改良する。

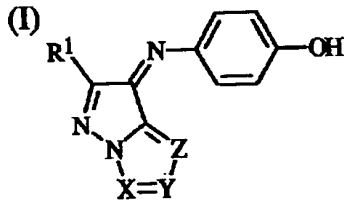
【解決手段】 ピラゾロアゾール系インドフェノール色素を、フェノールの水酸基の水素原子が解離していない状態、あるいは無機塩基、第1アミン、第2アミンまたは第3アミンによって解離している状態で、インクジェット用インクおよびインクジェット記録方法に用いる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(I)で表される色素を含むインクジェット用インク。

【化1】

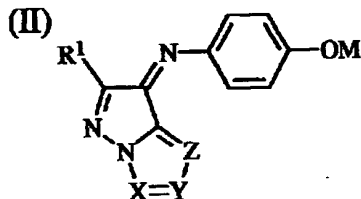


式中、 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ、アミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アミノまたはアルキルアミノ基であり；ベンゼン環は、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ、アミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アミノおよびアルキルアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有していてもよく；そして、X、YおよびZは、それぞれ独立に=N-または=CR²-であり、R² は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基またはアリールオキシ基であり、XとYまたはYとZが共に=CR²-である場合は、二個のR² が結合して環を形成してもよい。

【請求項2】 請求項1に記載のインクジェット用インクを、液滴状に噴射して受像材料上に画像を記録するインクジェット記録方法。

【請求項3】 下記式(II)で表される色素を含むインクジェット用インク。

【化2】



式中、 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ、アミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ア

2

ル基、スルホニル基、アシル基、アミノまたはアルキルアミノ基であり；ベンゼン環は、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ、アミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アミノおよびアルキルアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有していてもよく；X、YおよびZは、それぞれ独立に=N-

または=CR²-であり、R² は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基またはアリールオキシ基であり、XとYまたはYとZが共に=CR²-である場合は、二個のR² が結合して環を形成してもよく；そして、Mは、解離状態にある無機塩基、第1アミン、第2アミンまたは第3アミンである。

【請求項4】 請求項3に記載のインクジェット用インクを、液滴状に噴射して受像材料上に画像を記録するインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクジェット用インク、およびそれを用いたインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音が少ないこと、さらにカラー記録が容易であることから、急速に普及し、さらに発展しつつある。インクジェット記録方法には、ピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。また、インクジェット用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶融型）インクが用いられる。

【0003】 インクジェット用インクに用いられる色素に対しては、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす色素を捜し求めることは、極めて難しい。特に、良好なマゼンタ色相を有し、光堅牢性に優れた色素が強く望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 既にインクジェット用

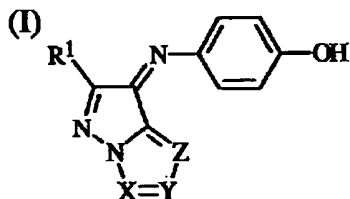
いる。しかし、未だに全ての要求を満足する色素は、発見されていないのが現状である。カラーインデックス (C. I.) 番号が付与されているような、従来から良く知られている染料や顔料では、インクジェット用インクに要求される色相と堅牢性とを両立させることは難しい。特開平3-231975公報、同6-80900号公報および同9-118849号公報には、色相と光堅牢性の両立を目的としたインクジェット用インクが開示されている。しかし、同公報で用いている色素は、色相の改善が不十分である。本発明の目的は、良好なマゼンタ色相を有し、堅牢性の高い画像を形成することができるインクジェット用インクおよびインクジェット記録方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記式 (I) または (II) で表される色素を含むインクジェット用インクを提供する。

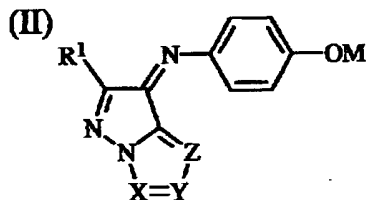
【0006】

【化3】



【0007】

【化4】



【0008】式中、R¹ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ、アミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アミノまたはアルキルアミノ基であり；ベンゼン環は、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ、アミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アミノおよびアルキルアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有していてもよく；X、YおよびZは、それぞれ

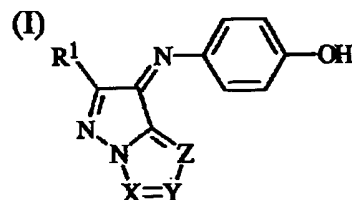
子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基またはアリールオキシ基であり、XとYまたはYとZが共に=CR² である場合は、二個のR² が結合して環を形成してもよく；そして、Mは、解離状態にある無機塩基、第1アミン、第2アミンまたは第3アミンである。さらに本発明は、上記のインクジェット用インクを、液滴状に噴射して受像材料上に画像を記録するインクジェット記録方法も提供する。

10 【0009】

【発明の実施の形態】本発明のインクジェット用インクは、下記式 (I) または (II) で表される色素を含むことを特徴とする。

【0010】

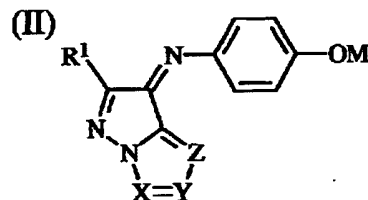
【化5】



20

【0011】

【化6】



30 【0012】式 (I) および (II) において、R¹ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ、アミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アミノまたはアルキルアミノ基である。アルキル基、アリール基およびアルコキシ基が特に好ましい。式 (I) および (II) において、ベンゼン環は、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ、アミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アミノおよびアルキルアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有していてもよい。ベンゼン環は、無置換であるか、あるいはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アミド基、スルホンアミド基、カル

40

れる置換基を有することが特に好ましい。ベンゼン環は複数(2乃至4)の置換基を有していてもよい。複数の置換基は、異なってもよい。

【0013】ハロゲン原子の例には、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が含まれる。アルキル基は、1乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ヒドロキシ、アルコキシ基、シアノ、ハロゲン原子およびスルホが含まれる。アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、tert-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピルおよび4-スルホブチルが含まれる。シクロアルキル基は、5乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、スルホが含まれる。シクロアルキル基の例には、シクロヘキシルが含まれる。アラルキル基は、7乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。アラルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、スルホが含まれる。アラルキル基の例には、ベンジルおよび2-フェネチルが含まれる。

【0014】アリール基は、6乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。アリール基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基およびスルホが含まれる。アリール基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニルおよびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。ヘテロ環基は、5員または6員環を有することが好ましい。ヘテロ環基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、スルホが含まれる。ヘテロ環基の例には、2-ピリジル、2-チエニルおよび2-フリルが含まれる。アルコキシ基は、1乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。アルコキシ基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシ、スルホおよびカルボキシルが含まれる。アルコキシ基の例には、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、メトキシエトキシ、ヒドロキシエトキシおよび3-カルボキシプロポキシが含まれる。

【0015】アリールオキシ基は、6乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。アリールオキシ基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、アルコキシ基およびスルホが含まれる。アリールオキシ基の例には、フェノキシ、p-メトキシフェノキシおよびo-メトキシフェノキシが含まれる。アミド基は、2乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。アミド基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、スルホが含まれる。アミド基の例には、アセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミドおよび3, 5-ジスルホベンズア

素原子数を有することが好ましい。スルホンアミド基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、スルホおよびカルボキシルが含まれる。スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、3-カルボキシベンゼンスルホンアミドが含まれる。ウレイド基は、1乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。ウレイド基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。ウレイド基の例には、3-メチルウレイド、3, 3-ジメチルウレイドおよび3-フェニルウレイドが含まれる。

【0016】アルコキシカルボニルアミノ基は、2乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。アルコキシカルボニルアミノ基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、スルホおよびカルボキシルが含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノが含まれる。アルキルチオ基は、1乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。アルキルチオ基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、スルホが含まれる。アルキルチオ基の例には、メチルチオおよびエチルチオが含まれる。アリールチオ基は、6乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。アリールチオ基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、アルキル基およびスルホが含まれる。アリールチオ基の例には、フェニルチオおよびp-トリルチオが含まれる。アルコキシカルボニル基は、2乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。アルコキシカルボニル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、スルホが含まれる。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニル基が含まれる。

【0017】カルバモイル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイル基の例には、メチルカルバモイルおよびジメチルカルバモイルが含まれる。スルファモイル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイルおよびジ-(2-ヒドロキシエチル)スルファモイルが含まれる。スルホニル基の例には、メタンスルホニルおよびフェニルスルホニルが含まれる。アシル基は、1乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。アシル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、スルホが含まれる。アシル基の例には、アセチルおよびベンゾイルが含まれる。アルキルアミノ基は、1乃至6の炭素原子数を有することが好ましい。アルキルアミノ基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、スルホが含まれる。アルキルアミノ基の例には、メチルアミノおよびジエチルアミノが含まれる。以上の各基の置換基であるスルホは、塩の状態であってもよい。

(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン) および有機カチオン (例、テトラメチルグアニジウムイオン) が含まれる。

【0018】式 (I) および (II) において、X、Y および Z は、それぞれ独立に $=N-$ または $=CR^2-$ である。X、Y および Z のうち、少なくとも一つが $=CR^2-$ であることが好ましく、少なくとも二つが $=CR^2-$ であることがさらに好ましく、二つが $=CR^2-$ であることが最も好ましい。上記 R^2 は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基またはアリールオキシ基である。アルキル基は、1乃至25の炭素原子数を有することが好ましい。アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ヒドロキシ、アルコキシ基、シアノ、ハロゲン原子およびスルホが含まれる。アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、tert-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピルおよび4-スルホブチルが含まれる。シクロアルキル基は、5乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、スルホが含まれる。シクロアルキル基の例には、シクロヘキシルが含まれる。アラルキル基は、7乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。アラルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、スルホが含まれる。アラルキル基の例には、ベンジルおよび2-フェネチルが含まれる。

【0019】アリール基は、6乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。アリール基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、アミド基およびスルホが含まれる。アリール基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニル、m-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルおよび4-(3, 5-ジスルホベンズアミド)フェニルが含まれる。ヘテロ環基は、5員または6員環を有することが好ましい。ヘテロ環基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、スルホが含まれる。ヘテロ環基の例には、2-ピリジル、2-チエニルおよび2-フリルが含まれる。アルコキシ基は、1乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。アルコキシ基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシ、スルホおよびカルボキシルが含まれる。アルコキシ基の例には、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、メトキシエトキシ、ヒドロキシエトキシおよび3-カルボキシアプロポキシが含まれる。アリールオキシ基は、6乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。アリールオキシ基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、アルコキシ基およびスルホが含まれる。アリールオ

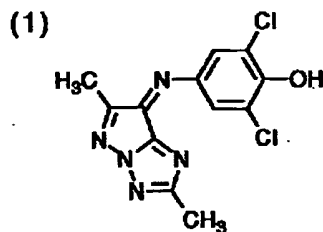
およびo-メトキシフェノキシが含まれる。XとYまたはYとZが共に $=CR^2-$ である場合は、二個の R^2 が結合して環を形成してもよい。

【0020】式 (II) において、Mは、解離状態にある無機塩基、第1アミン、第2アミンまたは第3アミンである。無機塩基の例には、炭酸ナトリウムおよび炭酸カルシウムが含まれる。第1アミンの例には、モノエタノールアミンが含まれる。第2アミンの例には、ジエタノールアミンが含まれる。第3アミンの例には、N, N-ジエチルドデカンアミドおよびN-メチルピロリドンが含まれる。式 (I) または (II) で表される色素を水性溶媒中に溶解して水性インクを調製する場合は、色素は少なくとも一つがイオン性親水性基を置換基として有することが好ましい。イオン性親水性基の例には、スルホ、カルボキシルおよび4級アンモニウムが含まれる。スルホおよびカルボキシルが好ましく、スルホが特に好ましい。

【0021】式 (I) または (II) で表される色素を、油性色素として用いる場合には、色素は置換基としてスルホを含まないことが好ましい。以下に、式 (I) で表される色素の具体例を示す。式 (II) で表される色素は、式 (I) で表される色素に無機塩基、第1アミン、第2アミンまたは第3アミンを添加することで、フェノール性水酸基を解離して得られる。

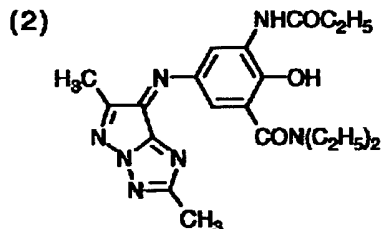
【0022】

【化7】



【0023】

【化8】



【0024】

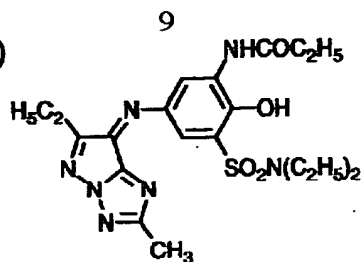
【化9】

(6)

特開平11-349874

10

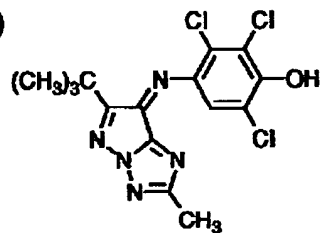
(3)



【0025】

【化10】

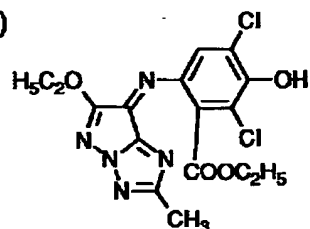
(4)



【0026】

【化11】

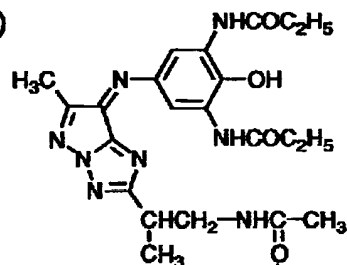
(5)



【0027】

【化12】

(6)

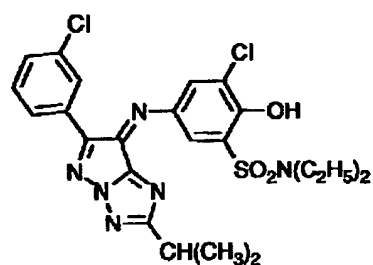


10

【0029】

【化14】

(8)



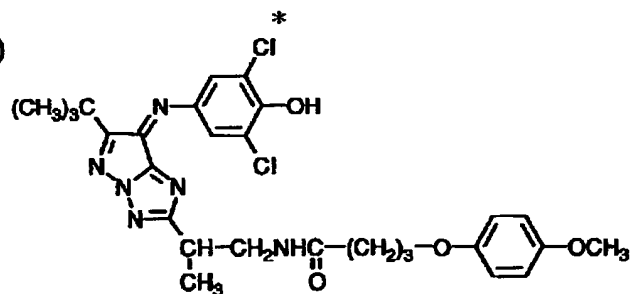
20

【0030】

【化15】

30

(9)



【0031】

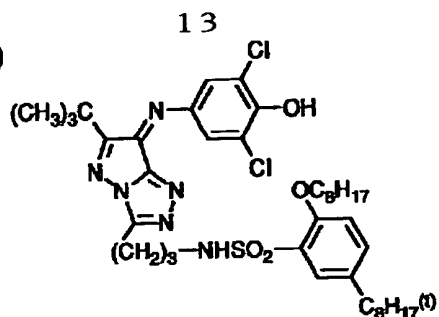
【化16】

(8)

特開平11-349874

14

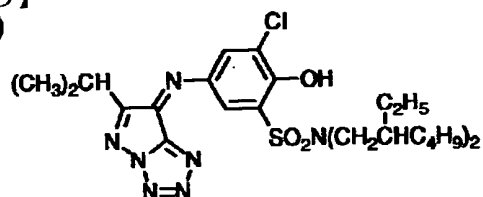
(18)



【0040】

【化25】

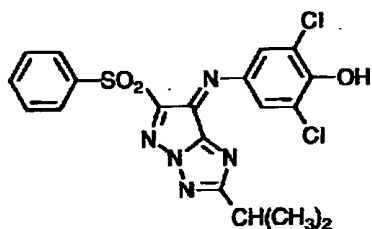
(19)



【0041】

【化26】

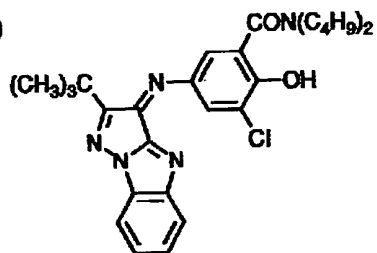
(20)



【0042】

【化27】

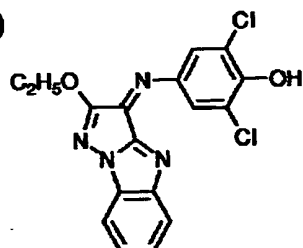
(21)



【0043】

【化28】

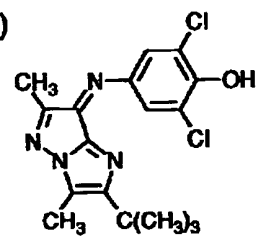
(22)



【0044】

【化29】

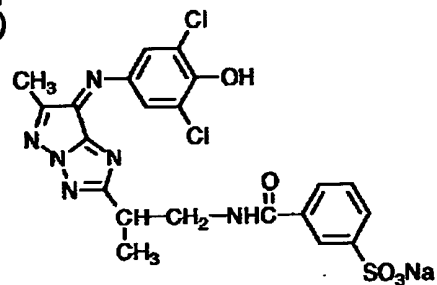
(23)



10 【0045】

【化30】

(24)

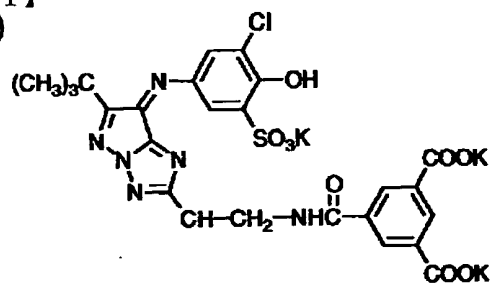


20

【0046】

【化31】

(25)

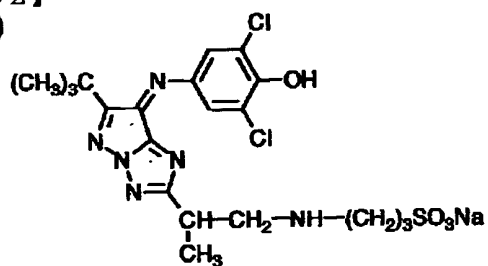


30

【0047】

【化32】

(26)



40

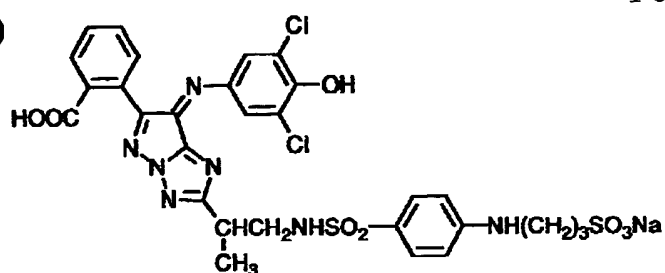
【0048】

【化33】

(9)

特開平11-349874

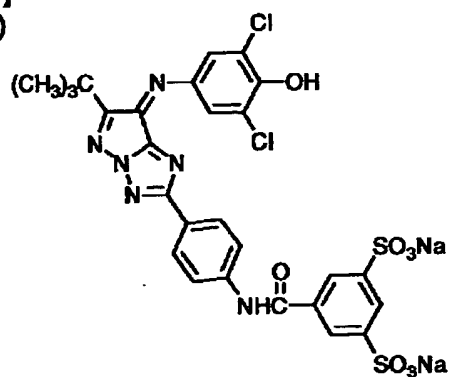
16

15
(27)

【0049】

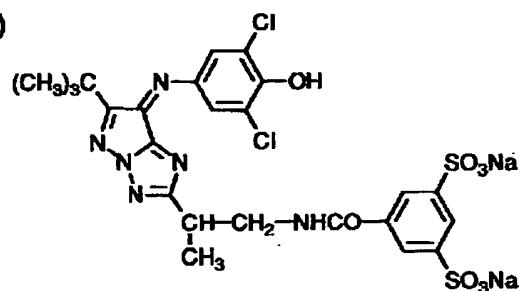
【化34】

(28)



* (31)

10

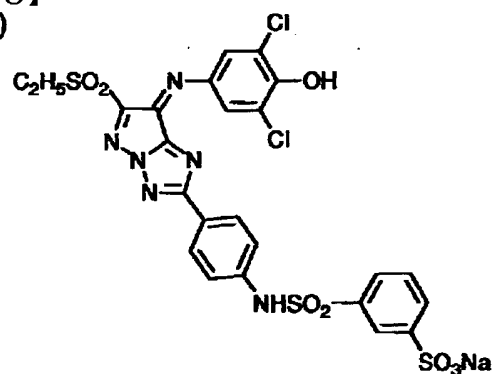


【0053】

【化38】

(32)

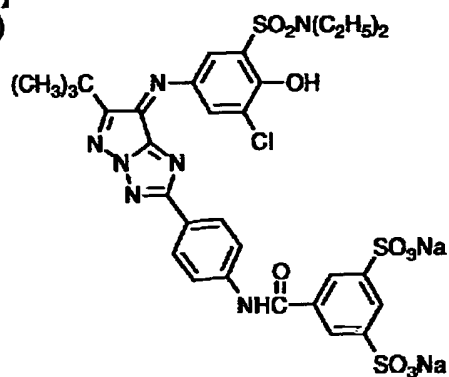
20



【0050】

【化35】

(29)

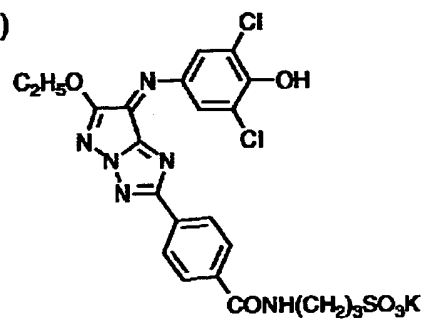


30

【0054】

【化39】

(33)



40

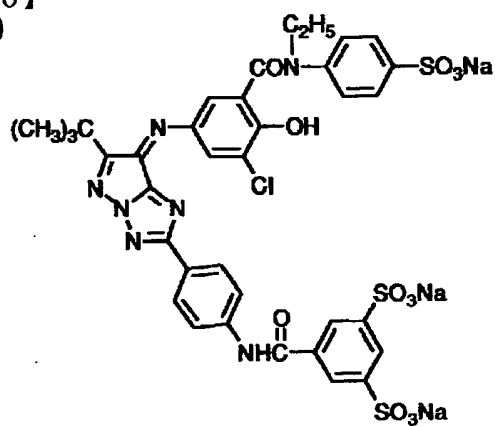
【0055】

【化40】

【0051】

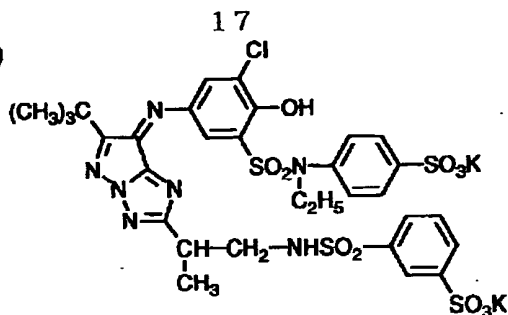
【化36】

(30)

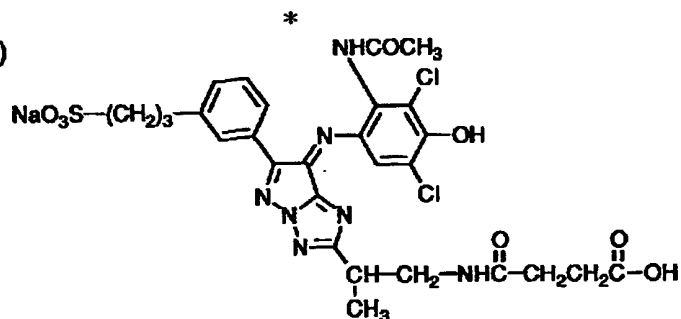


【0052】

(34)

* 【0056】
【化41】

(35)

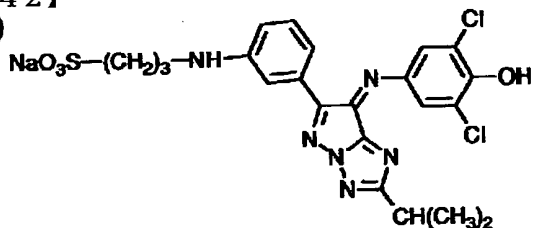


*

【0057】

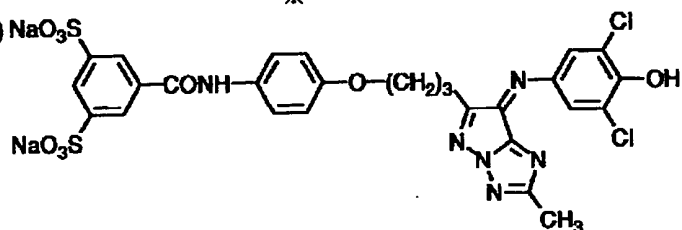
【化42】

(36)



※ 【0058】

20 【化43】

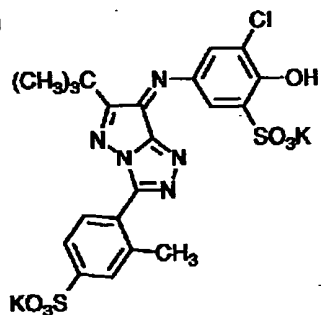
(37) NaO_3S 

※

【0059】

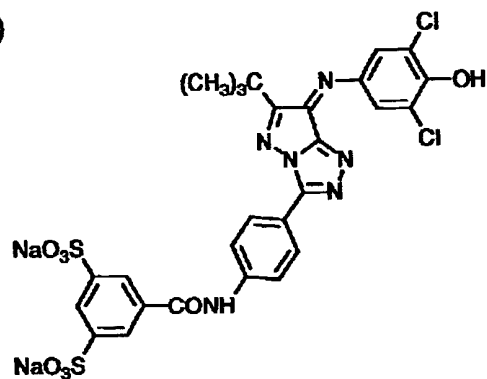
【化44】

(38)



★ (39)

40



【0060】

【化45】

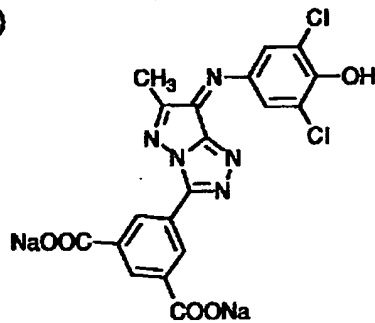
【0061】

★

【化46】

(40)

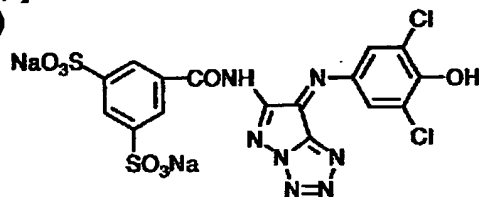
19



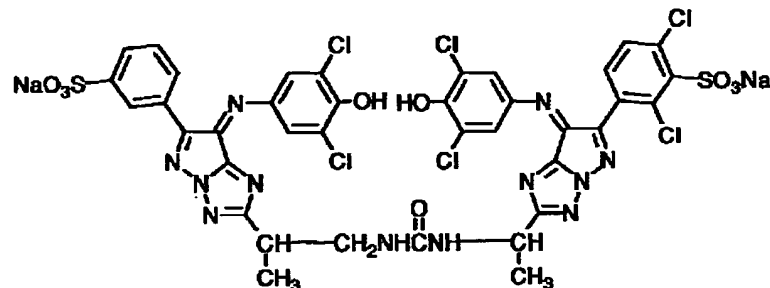
【0062】

【化47】

(41)



(43)

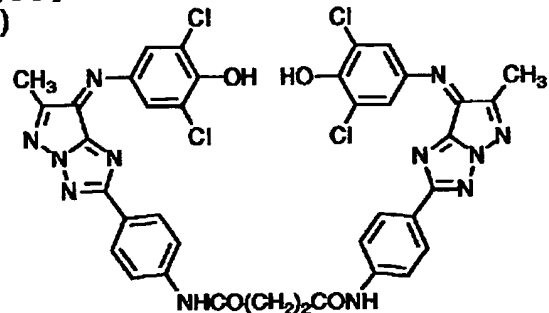


*

*【0063】

【化48】

(42)



10

【0064】

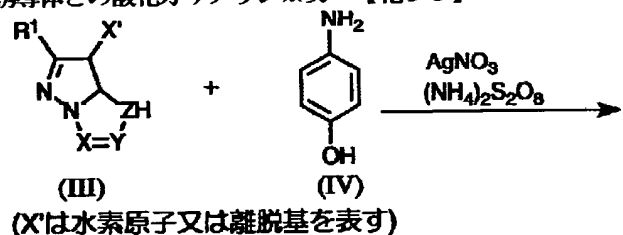
【化49】

【0065】式(I)で表される色素は、下記式(III)で表される縮環ピラゾール誘導体と、下記式(IV)で表されるp-アミノフェノール誘導体との酸化カップリン※30

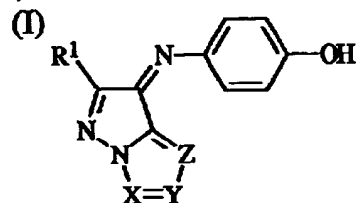
※グ反応により合成することができる。

【0066】

【化50】



(X'は水素原子又は離脱基を表す)



【0067】インクジェット記録方法には、油性インクを用いる方法、水性インクを用いる方法および（室温での）固体インクを用いる方法がある。

【0068】油性インクの媒体は、通常の有機溶剤を使用することができる。有機溶剤の例には、アルコール（例、エタノール、ペンタノール、ヘプタノール、オクタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、

★フルフリルアルコール、アニスアルコール）、グリコール類（例、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピ

21

コールモノエチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート)、ケトン(例、ベンジルメチルケトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノン)、エーテル(例、ブチルフェニルエーテル、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル)、エステル(例、酢酸エチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、酢酸フェニルエチル、酢酸フェノキシエチル、フェニル酢酸エチル、プロピオン酸ベンジル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、ラウリン酸エチル、ラウリン酸ブチル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジプロピル、ジエチルマロン酸ジエチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、グルタル酸ジエチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ-2-メトキシエチル、セバシン酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジオクチル、桂皮酸3-ヘキセニル)、炭化水素系溶剤(例、石油エーテル、石油ベンジル、テトラリン、デカリン、1-アミルベンゼン、ジメチルナフタリン)およびその他の極性溶剤(例、アセトニトリル、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、プロピレンカーボネート、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、N、N-ジエチルデカンアミド)が含まれる。

【0069】二種類以上の有機溶剤を混合して使用してもよい。有機溶剤に色素を溶解することで、油性インクを調製できる。また、色素を有機溶剤中に分散することで、油性インクを調製してもよい。分散においては、適当な分散剤を使用できる。油性のインクジェット用インクの調製方法については、特開平3-231975号および特表平5-508883号の各公報に記載がある。

【0070】水性インクの媒体は、主に水である。水と水混和性有機溶剤との混合物を用いてもよい。水混和性有機溶剤の例には、アルコール(例、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール)、多価アルコール類(例、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオグリコール)、グリコール誘導体(例、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノ

22

ル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン)およびその他の極性溶媒(例、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン)が含まれる。

【0071】水に加えて、二種類以上の水混和性有機溶剤を併用してもよい。色素を水性溶媒(水または水と水混和性有機溶剤との混合溶媒)に溶解することで、水性インクを調製できる。色素を水性溶媒中に分散して、水性インクを調製してもよい。分散においては、分散機(例、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーターミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、ジェットミル、オングミル)を用いて、色素を微粒子とすることが好ましい。有機溶媒に色素を溶解してから、その溶液を水性溶媒中に乳化してもよい。乳化においては、適当な分散剤(乳化剤)や界面活性剤を使用できる。水性のインクジェット用インクの調製方法については、特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号の各公報に記載がある。

【0072】固体インクの媒体としては、室温では固体であり、インクの加熱噴射時には溶融して液状となる相変化溶媒を使用する。相変化溶媒の例には、天然ワックス(例、蜜ロウ、カルナウバワックス、ライスワックス、木ロウ、ホホバ油、鯨ロウ、カンデリラワックス、ラノリン、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタム)、合成ワックス(例、ポリエチレンワックス)、塩素化炭化水素、有機酸(例、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、チグリン酸、2-アセトナフトベヘン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ジヒドロキシステアリン酸)、アルコール(例、ドデカノ

ノール、ドコサノール、テトラコサノール、ヘキサコサノール、オクタコサノール、ドデセノール、ミリスルアルコール、テトラセノール、ヘキサデセノール、エイコセノール、ドコセノール、ヒネングリコール、ヒノキオール、ブチンジオール、ノナンジオール、イソフタルアルコール、メシセリン、ヘキサンジオール、デカンジオール、テトラデカンジオール、ヘキサデカンジオール、ドコサンジオール、テトラコサンジオール、テレビネオール、フェニルグリセリン、エイコサンジオール、オクタンジオール、フェニルプロピレングリコール)、
 10 フェノール(例、ビスフェノールA、p- α -ミルフェノール)、有機酸エステル(例えば、上記有機酸とグリセリン、エチレングリコールまたはジエチレングリコールとのエステル)、コレステロール脂肪酸エステル(例、ステアリン酸コレステロール、パルミチン酸コレステロール、ミリスチン酸コレステロール、ベヘン酸コレステロール、ラウリン酸コレステロール、メリシン酸コレステロール)、糖脂肪酸エステル(例、ステアリン酸サッカロース、パルミチン酸サッカロース、ベヘン酸サッカロース、ラウリン酸サッカロース、メリシン酸サ
 20 ッカロース、ステアリン酸ラクトース、パルミチン酸ラクトース、ベヘン酸ラクトース、ラウリン酸ラクトース、メリシン酸ラクトース)、ケトン(例、ベンゾイルアセトン、ジアセトベンゼン、ベンゾフェノン、トリコサノン、ヘプタコサノン、ヘプタトリアコンタノン、ヘントリアコンタノン、ステアロン、ラウロン)、アミド(例、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミド、ステアリン酸アミド、リシノール酸アミド、パルミチン酸アミド、テトラヒドロフラン酸アミド、エルカ酸アミド、ミ
 30 リスチン酸アミド、12-ヒドロキシステアリン酸アミド、N-ステアリン酸エルカ酸アミド、N-オレイルステアリン酸アミド、N、N-エチレンビスラウリン酸アミド、N、N-エチレンビスステアリン酸アミド、N、N-エチレンビスベヘン酸アミド、N、N-キシリレンビスステアリン酸アミド、N、N-ブチレンビスステアリン酸アミド、N、N-ジオレイルアジピン酸アミド、N、N-ジオレイルセバシン酸アミド、N、N-ジステアリン酸アミド、N、N-ジステアリン酸テレフタル酸アミド、フェナセチン、トルアミド、アセトアミド)およびスルホンアミド(例、p-トルエンスルホンアミド、エチルベンゼンスルホンアミド、ブチルベンゼ
 40 ンスルホンアミド)が含まれる。

【0073】相変化溶媒の相変化温度(通常は融点)は、60乃至200℃であることが好ましく、80乃至150℃であることがさらに好ましい。色素を、加熱により溶融した相変化溶媒に溶解することで、固体インクを調製することができる。溶解において、適当な結合剤を用いてもよい。色素を溶融した相変化溶媒中に分散して、固体インクを調製してもよい。分散において、適当

クジェット用インクの調製方法については、特開平5-186723号、同7-70490号の各公報に記載がある。

【0074】調製されたインク100重量部中には、色素が0.2乃至10重量部含まれていることが好ましい。インクジェット用インクには、色素に加えて、他の色素を併用してもよい。インクジェット用インクには、必要に応じて、種々の添加剤を用いることができる。添加剤の例には、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膜調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、褪色防止剤、防黴剤、防錆剤、分散剤および界面活性剤が含まれる。

【0075】水性インクおよび油性インクは、粘度を40cP以下に調整することが好ましい。また、水性インクおよび油性インクは、表面張力を20乃至100dyne/cmに調整することが好ましい。色素は、色素アニオンとして解離あるいは媒染された状態で良好な色相を示す。従って、インクジェット用インクに前記式(I)で表される色素を解離させる成分(例、無機塩基、第1
 20 アミン、第2アミンまたは第3アミン)を添加して、前記式(II)で表される色素として使用するか、あるいは受像材料に色素を解離させる成分あるいは色素を媒染する成分(媒染剤)を添加することが好ましい。媒染剤の例には、無機顔料(例、シリカ顔料、アルミナ顔料)が含まれる。受像材料中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

【0076】フルカラー画像を形成するために、マゼンタ色調インク、シアン色調インクおよびイエロー色調インクを用いることができる。また、色調を整えるために、さらにブラック色調インクを用いてもよい。インクジェット記録用紙としては、画質および画像保存耐久性の観点から、コート紙を用いることが望ましい。また、ポリマー媒染剤を含有する記録紙を用いることが望ましい。ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材

ると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0077】インクジェット記録方法においては、無機顔料を含有する受像材料を用いることができる。無機顔料の例には、シリカ顔料、アルミナ顔料、二酸化チタン顔料、酸化亜鉛顔料、酸化ジルコニウム顔料、雲母状酸化鉄、鉛白、酸化鉛顔料、酸化コバルト顔料、ストロンチウムクロメート、モリブデン系顔料、スメクタイト、酸化マグネシウム顔料、酸化カルシウム顔料、炭酸カルシウム顔料およびムライトが含まれる。二種類以上の無機顔料を併用してもよい。インクジェット記録方法の受像材料は、親水性バインダーを含む親水性層をインク受容層として有することが好ましい。親水性バインダーとしては、高吸水性ポリマーを用いることが好ましい。親水性バインダーの例には、ゼラチン、ゼラチン誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール誘導体、ポリアルキレンオキシサイドおよびポリアルキレンオキシサイド誘導体が含まれる。親水性バインダーについては、特開平1-161236号公報の215~222頁に記載がある。

【0078】インクジェット記録方法の受像材料は、マット剤を含むことが好ましい。マット剤については、特開平1-161236号公報の263~264頁に記載がある。インクジェット記録方法の受像材料に設けるインク受容性層は、硬膜剤で硬化させることが好ましい。硬膜剤については、特開平1-161236号公報の222頁に記載がある。インクジェット記録方法の受像材料の構成層には、界面活性剤を添加しても良い。界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）および固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8~17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

【0079】受像材料の構成層（バック層を含む）に *

*は、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバック層に添加しても、カールを防止できる。受像材料の構成層に、退色防止剤を添加してもよい。退色防止剤には、酸化防止剤、紫外線吸収剤および金属錯体が含まれる。退色防止剤については、特開平1-161236号公報の225~247頁に記載がある。受像材料には、蛍光増白剤を添加してもよい。蛍光増白剤をインクに添加して、外部から受像材料に供給することもできる。

【0080】受像材料の支持体としては、両面をポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテンおよびそれらのコポリマー）でラミネートした紙およびプラスチックフィルムが特に好ましく用いられる。ポリオレフィンポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）または色味付け染料（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジム）を添加することが好ましい。インクジェット記録方法には、連続方式とオンデマンド方式がある。インクジェットのヘッドの方式には、バブルジェット方式、サーマルジェット方式および超音波を用いた方式がある。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。本発明は、プリント速度が速く、濃度が低いインクを多量に噴射し、写真に近い画像を形成するインクジェット記録方式において、特に効果がある。

【0081】

【実施例】[実施例1]

（油性インクの調製）下記の成分からなるインク液Aを調製した。

40 【0082】

インク液A

色素(11)	6重量部
フタル酸ジエチル	30重量部
アジピン酸ジイソプロピル	44重量部
N, N-ジエチルドデカンアミド	20重量部

27

0.4 μm) 43部(固形分重量比、以下同様)、気相法で調製した無水シリカ粒子(粒子径: 12 nm) 17部、スチレン-ブタジエンコポリマーラテックス12部、ポリ酢酸ビニルラテックス18部、およびポリメチルメタクリレート微粒子(粒子径: 約8 μm) 10部を混合して、塗布液を調製した。塗布液を、市販未コート原紙(坪量64 g/m²)に、固形分量が10 g/m³となるようにワイヤーバーを使用して塗布し、受像材料(インクジェット用記録用紙)を作成した。

【0084】(画像記録および評価) 受像材料に、イン*10

28

*クA液を、ノズル孔径50 μm のヘッドを有する静電加速型インクジェット装置を用い、ドット本数8本/mmにて、インクジェット方式による画像の記録を行った。インク液Aの吐出性は良好であり、鮮明で濃度の高いマゼンタ画像が得られた。受像材料を水中に10分間浸したところ、画像の滲みや流れは認められなかった。

【0085】[実施例2] 下記の組成からなるインク液B~Fを調製した。

【0086】

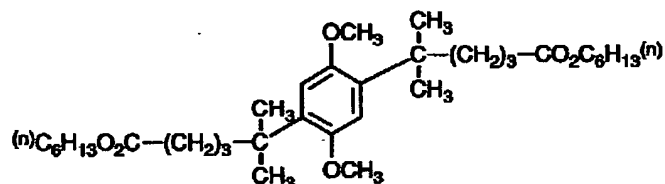
インク液B

色素(4)	6重量部
下記の褪色防止剤(A)	4重量部
アジピン酸ジブチル	70重量部
ベンジルアルコール	20重量部

【0087】

※ ※【化51】

褪色防止剤(A)



【0088】

インク液C

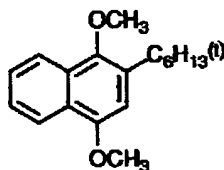
色素(6)	6重量部
下記の褪色防止剤(B)	6重量部
マレイン酸ジブチル	61重量部
フタル酸ジエチル	22重量部
N-メチルピロリドン	5重量部

【0089】

★【0090】

【化52】

褪色防止剤(B)



40

★

インク液D

色素(8)	6重量部
下記の褪色防止剤(C)	3重量部
アジピン酸ジエチル	41重量部

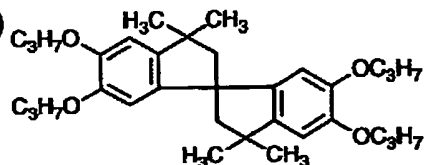
29
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル

30
20重量部

【0091】

【化53】

褪色防止剤(C)



*【0092】

* 10

インク液E

色素(18)	6重量部
マレイン酸ジブチル	54重量部
フタル酸ジエチル	25重量部
ベンジルアルコール	15重量部

【0093】

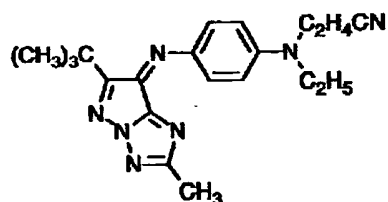
インク液F

下記の比較用色素(A)	6重量部
マレイン酸ジブチル	54重量部
フタル酸ジエチル	25重量部
ベンジルアルコール	15重量部

【0094】

【化54】

比較色素(A)



【0095】インク液B～Fを、実施例1と同じインク
ジェット装置を用いて、フォト光沢紙(富士写真フイル
ム(株)製インクジェットペーパー、スーパーフォトグ
レード)に画像を記録した。インク液B～Fは、いずれ
も良好な吐出性を示した。ただし、インク液B～Eの場
合は、鮮明なマゼンタ画像を記録することができたのに※

※対して、インク液Fにより得られたマゼンタ画像は、や
や不鮮明であった。画像を記録した受像材料を、室内光
に3カ月放置した後、濃度低下率を測定したところ、い
ずれも濃度低下率が3%以下であった。また、画像を記
録した受像材料を、水中に10分間浸した。インク液F
で記録した画像には、画像の滲みや流れが若干認められ
た。これに対して、インク液B～Eで記録した画像に
は、滲みや流れはほとんど認められなかった。

【0096】[実施例3]

(水性インクの調製) 下記の成分を30～40℃で加熱
しながら1時間攪拌した後、平均孔径0.8μ、直径4
7mmのマイクロフィルターを用いて加圧濾過して、イン
ク液Gを調製した。。

【0097】

インク液G

色素(4)	4重量部
ジエチレングリコール	9重量部
テトラエチレングリコールモノブチルエーテル	9重量部
グリセリン	7重量部
ジエタノールアミン	1重量部

【0098】色素を、下記第1表に示すように変更した以外は、インク液Gの調製と同様にして、インク液H～Nを調製した。

【0099】(画像記録および評価) インク液G～Nを用いて、インクジェットプリンター(PM-700C、セイコーエプソン(株)製)で、フォト光沢紙(富士写真フイルム(株)製インクジェットペーパー、スーパーフォトグレード)に画像を記録した。得られた画像について、色相と光堅牢性を評価した。色相は、A(良
好)、B(可)およびC(不可)の三段階で評価した。光堅牢性は、画像を記録した受像材料に、ウェザーメ*

*ーター(アトラスC. I 65)を用いて、キセノン光(8万5千ルクス)を3日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite 310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価した。反射濃度は、1、1.5および2.0の3点で測定した。いずれの濃度でも色素残存率が80%以上の場合をA、1または2点が80%未満の場合をB、全ての濃度で80%未満の場合をCとして評価した。以上の結果を下記第1表に示す。

【0100】

【表1】

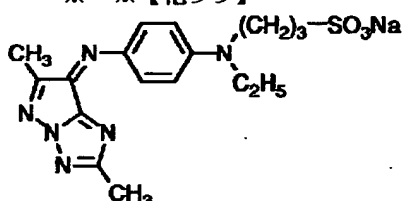
第1表

インク液	色素	色相評価	光堅牢性評価
G	色素(28)	A	A
H	色素(29)	A	A
I	色素(30)	A	A
J	色素(31)	A	A
K	色素(34)	A	A
L	色素(39)	A	A
M	下記の比較用色素(B)	B	C
N	下記の比較用色素(C)	C	C

【0101】

比較色素(B)

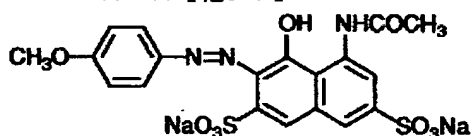
※ ※【化55】



【0102】

比較色素(C)

★ ★【化56】



【0103】第1表に示すように、インク液G～Lから得られたマゼンタ画像は、インク液MおよびNから得られたマゼンタ画像よりも鮮明であった。また、インク液G～Lを用いて得られた画像は、光堅牢性が優れていた。

【0104】さらに、インク液G～Nを用いて、インクジェットプリンター(PM-700C、セイコーエプソン(株)製)により、スーパーファイン専用光沢紙(M☆

☆JA4S3P、セイコーエプソン(株)製)に画像を記録した。得られた画像の色相と光堅牢性を評価したところ、いずれも第1表と同様の結果が得られた。

【0105】

【発明の効果】本発明に従うインクジェット用インクおよびインクジェット記録方法によれば、マゼンタ色相、光堅牢性および耐水性が優れた画像を記録することができる。